UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
FACULTÉ DES SCIENCES

Oxydation des aldéhydes α,β-non-saturés par l'acide peroxoacétique

THÈSE

Présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel
pour obtenir le grade de docteur ès sciences

par

CORNÉLIA RODICA ZANESCO
Ingénieur chimiste diplômé

Imprimerie Birkhäuser S. A., Bâle
1966

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555014_0041

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
FACULTÉ DES SCIENCES

Oxydation des aldéhydes α,β-non-saturés par l'acide peroxoacétique

THÈSE

Présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel
pour obtenir le grade de docteur ès sciences

par

CORNÉLIA RODICA ZANESCO
Ingénieur chimiste diplômé

Imprimerie Birkhäuser S. A., Bâle
1966

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

La Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel, sur le rapport de Messieurs les professeurs R. PERROT et Ch-G. BOISSONNAS et du Dr. F. MOULIN, autorise l'impression de la présente thèse, intitulée

«Oxydation des aldéhydes α,β-non-saturés par l'acide peroxoacétique»

sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

Neuchâtel, le 16 mars 1966

Le Doyen:
Dr. W. SÖRENSEN

Le présent travail a été effectué de 1958 à 1962 au laboratoire de Chimie organique de l'Université de Neuchâtel, sous la direction de feu A. Perret, professeur de chimie organique à l'Université de Neuchâtel, décédé le 18 octobre 1962.

Un exemplaire complet de la présente thèse peut être consulté à la Bibliothèque de l'Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel.

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN

Tiré à part des Helvetica Chimica Acta, Volumen 49,
fasciculus secundus, p. 1002–1012, 1966.

Oxydation des aldéhydes α, β-non-saturés par l'acide peroxoaaétique[1])

L'oxydation d'un aldéhyde aboutit généralement à la formation de l'acide correspondant. Ce n'est pas toujours le cas pour les aldéhydes α,β-non-saturés. En effet, l'oxygène peut s'additionner à la double liaison en donnant naissance à des époxyaldéhydes [1] [2] [3] [4] [5]. Un époxyaldéhyde a également été obtenu par PRILESCHAJEW par oxydation du citral par l'acide peroxoacétique, mais l'aldéhyde isolé possède un carbone de moins que l'aldéhyde de départ. KARRER & HAAB [6] interprètent ce raccourcissement de la chaîne carbonée, par la formation intermédiaire de l'ester formique:

$$(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}O{-}CHO$$

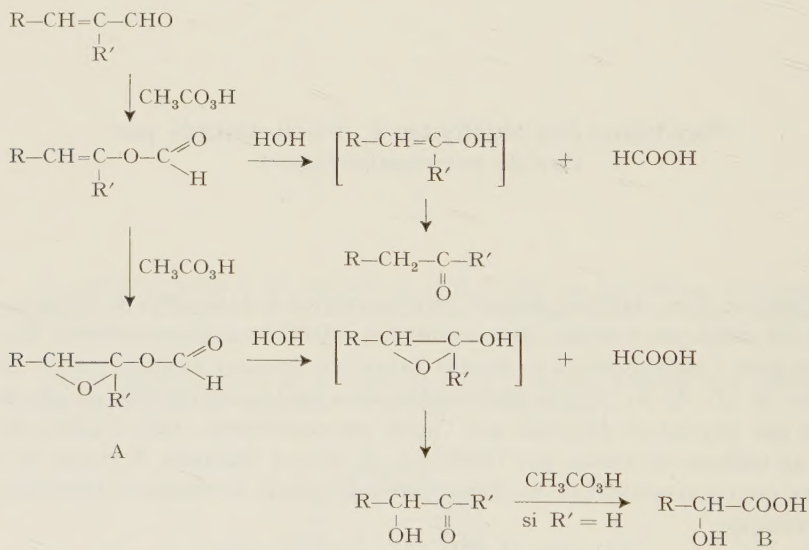
qui, par hydrolyse, fournit l'aldéhyde mentionné et l'acide formique (isolé par PRILESCHAJEW). SCHAER [7] a confirmé l'hypothèse de KARRER & HAAB dans le cas de l'oxydation de l'éthyl-2-hexène-2-al par l'acide peroxoacétique. Il a obtenu les esters formiques de l'heptène-3-ol-3 et de l'époxy-3,4-heptanol-3. Ce dernier est facilement

[1]) Le présent travail a été effectué sous la direction de feu A. PERRET, professeur de chimie organique à l'Université de Neuchâtel, décédé le 18 X 1962.

isolable avec un rendement de 25%; en revanche, le formiate d'heptène-3-yl-3 n'a été obtenu qu'à un état de pureté de 90% environ (son rendement était de l'ordre de 30%).

Il faut remarquer que toutes les oxydations des aldéhydes α,β-non-saturés aboutissant à des époxyaldéhydes ont été effectuées en milieu alcalin (oxydants: NaOBr, NaOCl, $(CH_3)_3C–O–OH$, H_2O_2). Par contre, les esters formiques d'énols et d'époxyalcools, obtenus par PRILESCHAJEW et par SCHAER, l'ont été en milieu acide.

Pour compléter nos connaissances dans ce domaine, nous avons étudié l'oxydation, par l'acide peroxoacétique, des aldéhydes α,β-non-saturés suivants: méthyl-2-pentène-2-al (I); crotonal (II); aldéhyde tiglique (III); α-phénylcrotonal (IV); aldéhyde cinnamique (V) et aldéhyde α-phénylcinnamique (VI). En général les oxydations ont été conduites de la façon suivante: dans une solution à environ 10% d'acide peroxoacétique, contenant des traces de peroxyde d'acétyle (maximum 0,6%), on introduit l'aldéhyde très rapidement, en agitant et en freinant par refroidissement la réaction qui est exothermique. Pour mieux saisir les termes primaires de la réaction, nous avons utilisé en général 2,1 moles d'oxydant par mole d'aldéhyde. Après avoir laissé la réaction se poursuivre un temps donné, nous avons fractionné le mélange réactionnel par distillation. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 1. Ils conduisent à envisager le schéma de réaction suivant:



Si R′ = H, le produit de l'hydrolyse du formiate d'époxyalcoyle[2]) est un α-hydroxyaldéhyde saturé qui, par oxydation, aboutit à l'acide correspondant (exemples: acides lactique et mandélique).

Pour démontrer que la réaction passe par le stade de l'énylformiate, nous avons oxydé, dans des conditions analogues, le formiate de styryle (obtenu par oxydation

[2]) On sait que, par l'hydrolyse des énylformiates ou des formiates d'époxyalcoyles, l'acide formique est libéré. Pour établir le bilan de l'oxydation de l'éthyl-2-hexène-2-al par l'acide peroxoacétique, SCHAER [7] préconise cette méthode.

Tableau 1. *Produits d'oxydation d'aldéhydes R–CH=C(R')–CHO*

	Aldéhyde R	Aldéhyde R'	Rendements en %					
			$R{-}CH{=}C(R'){-}O{-}C(=O){-}H \xrightarrow{HOH}$	$R{-}CH_2{-}C(=O){-}R'$	$R{-}CH(OR'){-}C(=O){-}O{-}C(=O){-}H \xrightarrow{HOH}$	$R{-}CH(OH){-}C(=O){-}R'$	$R{-}CH{=}C(R'){-}COOH$	Autres produits
I	C_2H_5	CH_3	—	22	34	—	—	
II	CH_3	H	—	—	—	—	28	(a) 31; (b) 11
III	CH_3	CH_3	—	21	13	23	3	
IV	CH_3	C_6H_5						
	essai a		—	11	30	2	—	(c) 1
	essai b		32	15	30	—	—	
V	C_6H_5	H	45	—	14	—	—	(d) 32; (e) 1
VI	C_6H_5	CH_3	52	7	18	—	—	

(a) = acide formyllactique; (b) = acide lactique; (c) = acide benzoïque; (d) = acide mandélique; (e) = benzaldéhyde

de l'aldéhyde cinnamique et terme intermédiaire, selon notre schéma, lorsque R = C_6H_5 et R' = H) et nous avons effectivement obtenu les produits correspondant aux composés A et B du schéma en question, à savoir le formiate d'époxy-1,2-phényl-2-éthyle (rdt 10%) et l'acide mandélique (rdt 30%).

Au cours des oxydations, nous avons observé invariablement une augmentation de la teneur du mélange en peroxydes[3]) (aux dépens du peroxoacide). Lors de la distillation de l'acide acétique sous pression réduite, cette teneur diminue à nouveau dans le résidu, et ce qui en reste à la fin n'est pratiquement que du peroxyde d'acétyle. Dans les essais où aucun composé ne pouvait, au cours de la distillation, interférer avec le peroxyde d'acétyle, celui-ci a été entraîné en fin de distillation de l'acide acétique (cas des aldéhydes IV (essai b), V et VI). Dans les autres cas, pour éviter des accidents, nous avons éliminé les composés peroxydiques par décomposition thermique, réalisée par chauffage de 15 min à 2 h à des températures de 80° à 110°, suivant les cas, avant de distiller le mélange. Cette opération présente toutefois deux inconvénients: 1° elle entraîne une augmentation de la quantité de résidu non distillable; 2° elle empêche l'obtention de l'énylformiate, comme cela ressort de la comparaison des résultats des deux oxydations conduites sur l'α-phénylcrotonal (1re oxydation avec, 2e oxydation sans destruction thermique):

	1re oxydation	2e oxydation
durée et temps de chauffage	15 min à 110°	—
formiate de la propiophénone énolisée	0%	32%
propiophénone	11%	15%
résidu (par rapport au poids de l'aldéhyde initial)	65%	8%

En comparant nos résultats avec ceux de la littérature (voir tableau 2), on constate que par l'oxydation d'un aldéhyde α,β-non-saturé en *milieu alcalin*, il se forme l'époxyaldéhyde. En revanche, en *milieu acide*, la double liaison n'est pas oxydée tant qu'elle est conjuguée avec la fonction carbonyle. Il se forme d'abord l'ester formique d'un alcool non saturé, puis ensuite seulement un époxyester. Cette différence de réactivité en fonction du pH est une propriété de la fonction carbonyle conjuguée avec une double liaison. Elle se retrouve chez les cétones α,β-non-saturées. Par exemple, l'oxydation en milieu alcalin, par H_2O_2, de la benzylidène-acétone conduit à l'époxy-3,4-phényl-4-butanone-2 (Weitz & Scheffer [9]), alors qu'en milieu acide, sous l'action de l'acide peroxoacétique, il se forme l'ester acétique du phénylacétaldéhyde énolisé (Boeseken et coll. [10]).

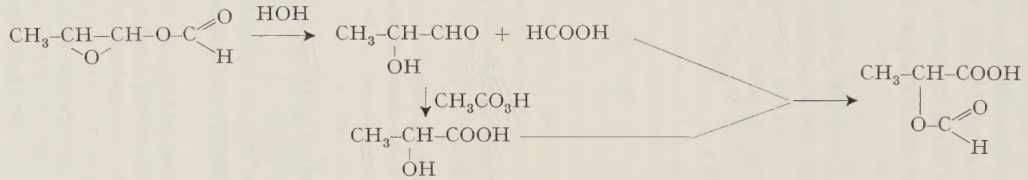
Pour expliquer la différence de déroulement de ces oxydations suivant que le milieu est acide ou alcalin, il faut remarquer que les stades primaires des réactions sont constitués par des peroxydes. Ce fait avait déjà été admis par Payne [4] dans son interprétation de l'oxydation des aldéhydes α,β-non-saturés en milieu alcalin. En milieu acide, nous avons observé, lors de chaque oxydation, une augmentation de

[3]) Composés peroxydiques = peroxoacide + peroxydes (peroxyde d'acétyle + des peroxydes provenant des stades intermédiaires aboutissant à la formation des énylformiates et des formiates d'époxyalcoyles). La différence de réactivité à l'égard du sulfure de phényle permet une séparation analytique du peroxoacide et des peroxydes (détails voir partie expérimentale).

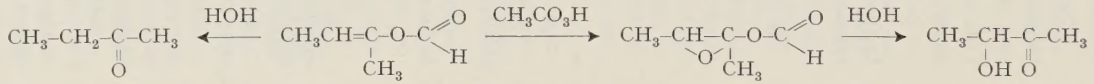
Tableau 2. *Produits d'oxydation resp. alcaline et acide d'aldéhydes* $R{-}CH{=}\underset{\underset{R'}{|}}{C}{-}CHO$

Aldéhyde R	Aldéhyde R′	Oxydant	Rendements [%]*) $R{-}CH{-}\underset{\underset{R'}{|}}{C}{-}CHO$ (O)	$R{-}CH{=}\underset{\underset{R'}{|}}{C}{-}O{-}C{=}O{-}H$	$R{-}CH{-}\underset{\underset{R'}{|}}{C}{-}O{-}C{=}O{-}H$ (O)	Auteur (sans référence: ce mémoire)
CH_3	H	H_2O_2, NaOH	56	—	—	G. B. Payne [3]
		NaOCl, NaOH	25	—	—	C. Schaer [5]
		CH_3CO_3H	—	—	(31) [a] (11) [b]	oxydation de II
CH_3	CH_3	H_2O_2, NaOH	46	—	—	G. B. Payne [3]
		CH_3CO_3H	—	(21) [c]	13 (21) [d]	oxydation de III
C_3H_7	C_2H_5	NaOCl, NaOH	18	—	—	G. Schaer [5]
		CH_3CO_3H	—	30	25	G. Schaer [5]
C_6H_5	H	H_2O_2, NaOH	24	—	—	G. B. Payne [8]
		$(CH_3)_3C{-}O{-}OH$, NaOH	73	—	—	G. B. Payne [2]
		CH_3CO_3H	—	45	14	oxydation de V

*) Les chiffres entre parenthèses se rapportent à des produits de transformation ultérieurs:
[a]) ester formique de l'acide lactique et [b]) acide lactique, formés selon:

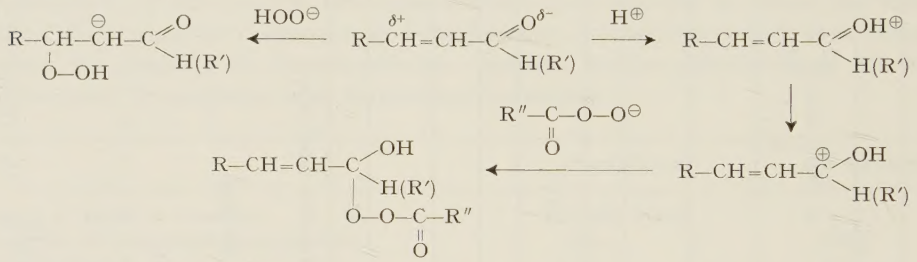


[c]) butanone et [d]) acétoïne, formées selon:



la teneur en peroxydes neutres en cours d'opération. En traitant l'acide peroxoacétique en absence d'aldéhyde dans des conditions analogues, on observe, en revanche, une légère diminution de la teneur en peroxyde d'acétyle. Les augmentations des taux de peroxydes dépendent donc directement de la présence d'aldéhyde. Il s'agit vraisemblablement de peroxydes constituant des stades intermédiaires de l'oxydation de l'aldéhyde α,β-non-saturé.

Suivant que le milieu est acide ou alcalin, le peroxyde formé comme stade primaire de l'oxydation doit être différent. En milieu alcalin, la réaction débutera par une attaque nucléophile du C-β de l'aldéhyde α,β-insaturé (*idem* pour une cétone) par l'anion hydrogénoperoxyde $HOO^{\ominus}$ ($H_2O_2 + OH^{\ominus} \rightleftharpoons HOO^{\ominus} + H_2O$), et en milieu acide, par une attaque électrophile par $H^{\oplus}$ ($R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}O{-}OH \rightleftharpoons R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}OO^{\ominus} + H^{\oplus}$). L'attaque de l'oxydant avec formation de peroxyde, portera donc sur des carbones différents selon que le milieu est acide ou alcalin.



Les transformations ultérieures non notées dans le schéma sont conformes aux résultats des travaux de Bunton & Minkoff [11] et Wenkert & Rubin [12].

Nous remercions M. le Dr F. Moulin de ses précieux conseils, ainsi que M. le Professeur A. Jacot-Guillarmod de l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Partie expérimentale[4])

1. Déterminations spectrophotométriques. – UV.: effectuées par nos soins avec un spectrophotomètre UV. Beckman, modèle DU. – IR.: effectuées au Battelle Memorial Institute (Genève) au moyen d'un spectrophotomètre IR. Perkin-Elmer 125 à double faisceau.

2. Méthodes analytiques. – 2.1. *Dosage des composés peroxydiques* (d'après Horner & Juergens [13]).

2.1.1. Pour déterminer les *composés peroxydiques*, on ajoute à 10 ml d'acide acétique cristallisable, successivement 1 ml du mélange à analyser et 1 ml de solution saturée de KI. Après 20 min de repos à la température ordinaire (sous azote), on ajoute 30 ml d'eau distillée et dose l'iode avec $Na_2S_2O_3$ 0,1N.

2.1.2. *Acide peroxoacétique.* Les peroxydes (exprimés en peroxyde d'acétyle) ne réagissant pas à la température ordinaire, pendant 10 min, avec le sulfure de phényle, on les dose comme suit: on ajoute à 10 ml d'acide acétique cristallisable, 1 ml du mélange à analyser et une quantité de sulfure de phényle approximativement équivalente aux composés peroxydiques. Après repos de 10 min à la température ordinaire sous azote, on ajoute 1 ml d'une solution saturée de KI et continue comme indiqué plus haut. La différence des 2 titrages correspond à l'iode libéré par l'acide peroxoacétique.

2.2. *Dosage de HCOOH:* par gravimétrie selon Auerbach & Zeglin [14]. Vérifiée avec des quantités connues d'acide formique, cette méthode s'est révélée exacte en présence d'acide acé-

[4]) Les F. sont corrigés.

tique, mais non en présence de composés carbonylés. Si ces derniers sont présents, ils doivent être préalablement éliminés par entraînement à la vapeur en milieu alcalin et finalement par extraction à l'éther du résidu. Si la solution contient des composés peroxydiques, ceux-ci sont détruits par chauffage à reflux pendant $^1/_2$ h, de nouveau en milieu alcalin. Après extraction à l'éther, la solution aqueuse est neutralisée avec HCl, pour le dosage de l'acide formique.

2.3. *Dosage de la double liaison:* par la méthode au bromate-bromure.

2.4. *Dosage de la fonction carbonyle:* par oximation.

3. Préparation des produits de départ. – Acide peroxoacétique: selon les indications de HOUBEN-WEYL [15]; α-phénylcrotonal: selon KUHN & MICHAEL [16]; aldéhyde α-phénylcinnamique: selon ALDER et coll. [17].

4. Oxydations (voir tableau 3).

4.1. *α-phénylcrotonal (IV).* – 4.1.1. *Essai a: Oxydation:* dans 456 ml de solution acétique contenant 55,7 g (0,73 mole) d'acide peroxoacétique et 1,4 g de peroxyde d'acétyle, on introduit en 15 min, sous agitation, 51 g (0,35 mole) d'aldéhyde dissous dans 130 ml d'anhydride acétique. Au cours de cette introduction, la température du mélange non refroidi s'élève de 15° à 18,5° pour atteindre 38,5° au bout de 68 min. Elle tombe ensuite lentement pour revenir à 30° après 2 h et à 23° après $7^1/_2$ h. L'oxydation est interrompue au bout de 21 h; il n'y a plus alors dans le mélange que 10% de l'acide peroxoacétique initial. La quantité de peroxydes (calculée en peroxyde d'acétyle) augmente constamment au cours de la réaction. Leur concentration finale est de 6,5%.

Séparation et identification des constituants: une première séparation est faite par distillation sans colonne. La tête (Eb. 37–42°/60 Torr) contient des traces de peroxydes, de l'acide acétique et de l'acide formique. Le cœur (Eb. 58–101°/0,2 Torr) est rectifié avec une colonne WIDMER. Cela permet d'identifier la propiophénone (0,038 mole), l'aldéhyde n'ayant pas réagi (0,013 mole), le méthyl-benzoyl-carbinol (0,006 mole), l'acide benzoïque (0,003 mole) et l'ester formique de l'époxy-1,2-phényl-1-propanol-1 (0,106 mole). Ce dernier est obtenu à l'état pur après une nouvelle rectification. Le résidu abondant (33 g) contient des esters formiques non saturés.

4.1.2. *Essai b:* pour pouvoir isoler l'énylformiate, on modifie le mode opératoire de la façon suivante: on maintient la température du mélange réactionnel à env. 12°, on introduit l'aldéhyde en 2 min au lieu de 15 et on ne détruit plus les peroxydes par chauffage (cette modification semble être la plus importante).

Oxydation: dans 717 ml de solution acétique contenant 80,7 g (1,06 mole) d'acide peroxoacétique et 2,4 g de peroxyde d'acétyle, on introduit 74 g (0,51 mole) d'aldéhyde en 2 min, sous agitation et en refroidissant à 12° pendant toute l'oxydation. Elle est interrompue après $45^1/_2$ h; le mélange contient à ce moment 14,8% de l'acide peroxoacétique initial. La quantité de peroxydes augmente constamment au cours de la réaction. Leur concentration finale est de 3,3%.

Séparation et identification des constituants: Le mélange réactionnel est distillé sous pression réduite. La fraction de tête (distillant à 45–46°/50–41 Torr, 49°/26 Torr et 35–46°/14 Torr) contient: acide formique, peroxyde d'acétyle, acide peroxoacétique, anhydride acétique et surtout de l'acide acétique. La distillation est poursuivie à 52–103°/10 Torr et 85–110°/0,2 Torr sans colonne. Le résidu n'est que de 6 g.

La fraction de cœur est rectifiée à la colonne WIDMER et ABEGG, ce qui permet d'isoler la propiophénone (0,075 mole) et les esters formiques de la propiophénone énolisée (0,162 mole) et du époxy-1,2-phényl-1-propanol-1 (0,147 mole).

Propiophénone: identifiée par semicarbazone: F. 170,5–171,5°/éthanol (litt.: 174°) et dinitro-2,4-phénylhydrazone: F. 190,5–191,5°/éthanol (litt.: 191°); pour ces deux dérivés, on n'observe pas de dépression du F. du mélange avec un échantillon authentique.

Ester formique de la propiophénone énolisée: Eb. 112,4°/11,5 Torr; $d_4^{21,5} = 1{,}0773$, $n_D^{22} = 1{,}5368$. Spectre UV.: λ_{max} 236 nm (log $\varepsilon = 4{,}04$). Spectre IR.: 1730–1750 cm^{-1} (fonction ester C=O), 1680 cm^{-1} (C=C conjuguée avec un cycle aromatique), 3030 cm^{-1} (C_6H_5- cycle aromatique).

$C_{10}H_{10}O_2$ (162,18) Calc. C 74,05 H 6,22% Tr. C 72,88 H 6,28%[5])

PM 162 (acidimétrie après hydrolyse); 163 (dosage de $HCOO^-$); 161 (dosage bromométrique de la double liaison).

---

[5]) Les analyses élémentaires furent faites par le Dr EDER à l'Ecole de Chimie, Université de Genève.

Tableau 3. *Résumé des essais d'oxydation*

	I	II	III	IVa	IVb	V	VI
Composition du mélange réactionnel:							
Quantité d'aldéhyde initial en g	98	70	63	51	74	60	82,6
Quantité d'aldéhyde initial en mole	1	1	0,75	0,35	0,51	0,45	0,57
Quantité d'acide peroxoacétique en g	160	160	97,2	55,7	80,7	72,5	90,2
Quantité d'acide peroxoacétique en mole	2,1	2,1	1,28	0,73	1,06	0,95	1,19
Concentration de l'acide peroxoacétique en %	14,3	15,2	13,9	12,2	11,3	13,8	8,5
Rapport des moles: aldéhyde/acide peroxoacétique	1/2,1	1/2,1	1/1,71	1/2,1	1/2,1	1/2,1	1/2,1
Peroxydes (d'acétyle) en g	4,5	5,3	1,4	1,4	2,4	2,1	6,4
Peroxydes (d'acétyle) en %	0,4	0,5	0,2	0,3	0,3	0,4	0,6
Volume d'anhydride acétique ajouté en ml	120	50	20	130	150	150	112
Durée:							
d'introduction de l'aldéhyde en min	15	10	2	15	2	7	3
totale de la réaction en h	22	$46^1/_2$	23	21	$45^1/_2$	48	72
Teneur finale en:							
acide peroxoacétique en g	4,5	20	6	5,4	12	2,9	19
acide peroxoacétique en %	0,4	1,7	0,74	0,9	1,3	0,4	1,5
peroxydes (d'acétyle) en g	36,2	21,0	12,0	41,5	31,1	9,5	35,2
peroxydes (d'acétyle) en %	2,7	1,8	1,5	6,5	3,3	1,3	2,8
Destruction thermique							
température [°C]	80	110	80	110	—	—	—
durée en min	20	105	30	15	—	—	—
Teneur après destruction thermique en:							
acide peroxoacétique en g	1,2	traces	0	0,5	—	—	—
acide peroxoacétique en %	0,1	0	0	0,1	—	—	—
peroxydes (d'acétyle) en g	15,3	0	0	2,5	—	—	—
peroxydes (d'acétyle) en %	1,1	0	0	0,4	—	—	—

Ester formique de l'époxy-1,2-phényl-1-propanol-1: Eb. 142,7°/12,5 Torr; $d_4^{21,5} = 1,1475$, $n_D^{22} = 1,5245$. Spectre UV.: λ_{max} [nm (log ε)] 279 (2,95); 240 (4,03). Spectre IR.: 1710 cm^{-1} (fonction ester C=O) et 3030 cm^{-1} (C_6H_5-cycle aromatique).

$C_{10}H_{10}O_3$ (178,18) Calc. C 67,40 H 5,66% Tr. C 67,34 H 5,82%

PM 178 (hydrolyse et acidimétrie); 176 (dosage de $HCOO^-$).

Dans cette oxydation, l'aldéhyde est entièrement oxydé; on remarque l'absence d'acide benzoïque et de l'aldéhyde de départ.

4.2. *Méthyl-2-pentène-2-al* (*I*). Oxydation et première distillation selon 1.1. La fraction de tête, redistillée sur colonne VIGREUX de 150 cm, fournit de l'acide acétique, de l'acide formique et de la méthyl-propyl-cétone (0,218 mole). Cette dernière est séparée du distillat par extraction à l'éther après alcalinisation. Elle est séchée et distillée sur colonne VIGREUX: Eb. 101–102°; $d_4^{20} = 0,8090$ (litt.: Eb. 100,9–101°; $d_4^{20} = 0,8089$); dinitro-2,4-phénylhydrazone: F. 139,5–141°/éthanol dil. (litt.: 142°).

Dans le résidu de la première distillation, le *formiate d'époxy-2,3-pentyl-2* est séparé avec un rendement de 34%. Il est rectifié à la colonne d'ABEGG. Eb. 61–61,5°/9 Torr; $d_4^{22} = 1{,}0328$, $n_D^{20} = 1{,}4173$. Spectre UV.: λ_{max} 286 nm (log $\varepsilon = 1{,}44$). Spectre IR.: 1710–1730 (fonction ester C=O).

$C_6H_{10}O_3$ (130,14) Calc. C 55,37 H 7,75% Tr. C 55,31 H 7,91%

PM 130 (acidimétrie après hydrolyse); 132 (dosage de $HCOO^-$).

Par hydrolyse de cet ester on obtient de l'acide formique et la *pentanol-3-one-2*, qui a été isolée par extraction à l'éther à partir de la solution aqueuse alcalinisée: Eb. 80–81°/64 Torr; $d_4^{22} = 0{,}9627$, $n_D^{22} = 1{,}4212$ (litt.: Eb. 63–64°/35 Torr; $d_4^{17,5} = 0{,}9722$). Dinitro-2,4-phénylhydrazone: F. 272–273°/toluène; semicarbazone: F. 216–217°/eau. Pas de dépression du F. du mélange avec des échantillons authentiques. Le dosage de l'hydrogène actif selon ZEREWITINOFF conduit au PM 98 (calculé 102). L'oxydation de cette α-hydroxy-cétone par l'acide periodique conduit à l'acide acétique et au propanal (dinitro-2,4-phénylhydrazone: F. 153–154°/éthanol dil.; pas de dépression du F. du mélange avec un échantillon authentique).

4.2. *Crotonal* (*II*). Oxydation selon 4.1.1. Pendant la destruction thermique, quelques gouttes d'un liquide incolore distillent. Elles sont recueillies dans une solution alcoolique de chlorhydrate de dinitro-2,4-phénylhydrazine. Il se forme quelques cristaux d'une dinitro-2,4-phénylhydrazone orangée et d'une autre rouge (probablement les dérivés du crotonal et du propanal).

On distille ensuite le liquide avec une colonne VIGREUX de 150 cm. La première fraction contient: l'acide acétique, l'acide formique et le crotonal n'ayant pas réagi (13% – dosé par oximation, par bromométrie de sa double liaison et par son dérivé hydrogénosulfitique). Le résidu (67,5 g), qui cristallise lorsqu'on le conserve à −16° pendant une nuit, contient: 28% d'acide crotonique (dosé par bromométrie de sa double liaison), 11% d'acide lactique et 31% d'acide formyllactique. Après saponification l'acide lactique total (libre et sous forme d'ester formique) est dosé selon CASAS LUCAS [18] (oxydation par $Ce(SO_4)_2$, en acétaldéhyde qui est dosé). Le dosage de $HCOO^-$ permet de calculer la quantité d'acide formyllactique présent; l'acide lactique est calculé par différence. On vérifie ces résultats en distillant le mélange; l'acide crotonique et l'acide formyllactique sont ainsi obtenus à l'état pur. Ce dernier a les constantes suivantes: Eb. 114,5–115,5°/9 Torr, F. 76,5–77,5°/toluène (litt. Eb. 120–121°/13 Torr; F. 78°/benzène). En outre, l'analyse centésimale et l'hydrolyse suivie d'oxydation par l'acide periodique et identification de l'acétaldéhyde formé ont confirmé qu'il s'agit bien d'acide formyllactique. Pour en avoir la certitude, nous avons traîté dans nos conditions expérimentales, un mélange des acides formique et lactique, par l'anhydride acétique en solution acétique. Nous avons effectivement retrouvé dans les produits de réaction le même acide formyllactique.

4.3. *Aldéhyde tiglique* (*III*). Oxydation et première distillation selon 4.1.1. Malgré des distillations successives à l'aide de colonnes VIGREUX et WIDMER, on ne peut pas isoler l'ester formique de la méthyl-éthyl-cétone énolisée, car il se trouve en trop petites quantités (0,011 mole – quantité décelée par dosage de l'acide formique libérée) à côté d'aldéhyde n'ayant pas réagi (0,091 mole).

Par distillation de la fraction Eb. 63–105°/72–65 Torr avec une colonne ABEGG, on sépare 0,176 mole d'*acétoïne* (Eb. 66°/47 Torr, semicarbazone $F._{instant.}$ 194°/éthanol dil.; l'oxydation de cette α-hydroxy-cétone par l'acide periodique conduit à l'acide acétique et à l'acétaldéhyde: dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 147–148°/éthanol; pas de dépression du F. du mélange avec un échantillon authentique) et 0,095 mole de *formiate d'époxy-2,3-butyl-2:* Eb. 83–83,4°/47 Torr; $d_4^{22} = 1{,}0636$, $n_D^{22,5} = 1{,}4116$. Spectre UV.: λ_{max} 284 nm (log $\varepsilon = 1{,}33$).

$C_5H_8O_3$ (116,11) Calc. C 51,71 H 7,00% Tr. C 51,77 H 7,14%

PM 116 (dosage acidimétrique après hydrolyse); 118 (dosage de $HCOO^-$). L'oxydation avec HIO_4 donne CH_3COOH et acétaldéhyde (dinitro-2,4-phénylhydrazone: F. 147–148°/éthanol; litt.: F. 147°).

L'*acide tiglique* formé ne représente que 0,025 mole.

4.4. *Aldéhyde cinnamique* (*V*). Oxydation selon 4.1.1.

4.4.1. Après élimination de l'acide formique, de l'acide acétique et de l'anhydride acétique par distillation à 45,2–57,5°/64 Torr avec une colonne VIGREUX de 150 cm, le fractionnement du reste du mélange réactionnel permet d'isoler les produits suivants:

1% de *benzaldéhyde* [dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 236–237°/acétate d'éthyle (litt.: 237°)];

32% d'*acide mandélique* (F. 119,5–120,5°/toluène; pas de dépression du F. du mélange avec un échantillon authentique);

45% de *formiate de styryle:* Eb. 105–106°/11 Torr, 69–70°/0,6 Torr; F. 20,8°/toluène, d_4^{20} = 1,1020, $n^{21,5}$ = 1,5642. Spectre UV.: λ_{max} [nm (log ε)] 294 (3,19); 257 (4,26). Spectre IR.: 1730 cm^{-1} (fonction ester C=O), 1655 cm^{-1} (C=C conjuguée avec cycle aromatique), 3010–3040 cm^{-1} (C_6H_5-cycle aromatique).

$C_9H_8O_2$ (148,15) Calc. C 72,10 H 5,44% Tr. C 72,89 H 5,58%

PM 149 (acidimétrie après hydrolyse); 149 (dosage de $HCOO^-$); 149 (dosage bromométrique de la double liaison). Identification du phénylacétaldéhyde obtenu par hydrolyse du formiate de styryle: dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 120,5–121,5°/éthanol (litt.: F. 121°).

14% de *formiate d'époxy-1,2-phényl-2-éthyl-1:* Eb. 136–138°/11 Torr; d_4^{23} = 1,1954, n_D^{23} = 1,5120. Spectre UV.: λ_{max} [nm (log ε)] 288 (2,51); 279 (2,61); 268 (2,64); 261 (2,63); 239 (3,62).

PM 163 (acidimétrie après hydrolyse); 166 (dosage de $HCOO^-$). Donne le benzaldéhyde et l'acide formique par oxydation à l'acide periodique.

4.4.2. *Oxydation du formiate de styryle.* Une solution de 39 g (0,27 mole) de formiate de styryle dans 54 ml d'anhydride acétique est introduite en 2 min dans 257 ml d'une solution acétique de 21,1 g (0,28 mole) d'acide peroxoacétique et 1,3 g de peroxyde d'acétyle. Après 24 h à 9–10° le mélange contient encore 4,0 g de peroxoacide à côté de 10,7 g de peroxydes. Par distillation fractionnée on obtient[6]: 4,8 g (0,104 mole; 39,4%) d'acide formique; 2,9 g (0,027 mole; 10,4%) de benzaldéhyde; 16,6 g (0,112 mole; 42,3%) de formiate de styryle; 4,2 g (0,026 mole; 9,7%) d'ester formique d'époxy-1,2-phényl-2-éthanol-1 et 12,2 g (0,080 mole; 30,3%) d'acide mandélique. Seuls 57,7% du produit de départ ont été oxydés, car l'époxyformiate s'hydrolyse facilement et la vitesse d'oxydation de l'aldéhyde mandélique ainsi formé est plus grande que celle du formiate de styryle.

4.5. *Aldéhyde α-phénylcinnamique (IV).* Oxydation selon 1.1. L'acide formique, l'acide acétique et l'anhydride acétique sont éliminés par destillation avec une colonne VIGREUX de 150 cm. Le fractionnement est ensuite réalisé à l'aide d'une colonne VIGREUX de 20 cm. Le rendement en *ester formique de la phénylacétone énolisée* est le plus important (52%) de tous ceux qui sont obtenus lors des oxydations effectuées. Après rectification avec une colonne ABEGG, le produit a les constantes suivantes: Eb. 122,5°/10 Torr; d_4^{20} = 1,0778, n_D^{20} = 1,5444. Spectre UV.: λ_{max} 241 nm (log ε = 4,17). Spectre IR.: 1710–1740 cm^{-1} (fonction ester C=O), 3010–3030 cm^{-1} (C_6H_5-cycle aromatique). $C_{10}H_{10}O_2$ (162,18) Calc. C 74,05 H 6,22% Tr. C 72,45 H 6,45%

PM 162 (acidimétrie après hydrolyse); 163 (dosage de $HCOO^-$); 162 (dosage bromométrique de la double liaison). Identification de la *phénylacétone* formée par hydrolyse de l'ester: dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 151–152°/éthanol (litt.: F. 154–155°) et semicarbazone F. 182–183°/éthanol dil. (litt.: F. 184–185°).

Le *formiate d'époxy-2,3-phényl-3-propyl-2* est obtenu avec un rendement de 18%: Eb. 134°/10 Torr; d_4^{22} = 1,0743, n_D^{22} = 1,5429. Spectre UV.: λ_{max} 242 nm (log ε = 3,30).

$C_{10}H_{10}O_3$ (178,18) Calc. C 67,40 H 5,66% Tr. C 66,90 H 5,73%

PM 177 (acidimétrie après hydrolyse; la présence de $HCOO^-$ est vérifiée qualitativement). L'oxydation avec l'acide periodique donne de l'acide acétique et du benzaldéhyde [dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 236,5–237,5°/acétate d'éthyle (litt.: 237°)].

ZUSAMMENFASSUNG

Die Oxydation α,β-ungesättigter Aldehyde mit Peroxoessigsäure in Eisessig wurde untersucht.

Während bekanntlich bei derartigen Reaktionen in alkalischem Milieu der entsprechende Epoxi-aldehyd erhalten wird, führt die Reaktion in saurem Milieu zu andern Produkten: erst schiebt sich ein Sauerstoffatom zwischen die Doppelbindung und das Carbonyl-C-Atom unter Bildung eines Enylformiats, und dann wird die Doppelbindung epoxiliert unter Bildung eines Epoxialkylformiats. Bei beiden Schritten treten Peroxide als Zwischenprodukte auf.

[6]) Rendements calculés par rapport au formiate de styryle initial.

BIBLIOGRAPHIE

[1] N. Prileschajew, Chem. Zbl. *1911* I, 1281; J. Colonge, E. Le Sech & R. Marey, Bull. Soc. chim. France *1956*, 813; A. A. Kaufmann, Chem. Zbl. *1930* II, 1441; *1931* I, 1170.
[2] G. B. Payne, J. org. Chemistry *25*, 275 (1960).
[3] G. B. Payne, J. Amer. chem. Soc. *80*, 6461 (1958).
[4] G. B. Payne, J. Amer. chem. Soc. *81*, 4901 (1959).
[5] C. Schaer, Helv. *41*, 560 (1958); *41*, 614 (1958).
[6] P. Karrer & F. Haab, Helv. *32*, 950 (1949).
[7] C. Schaer, Helv. *41*, 619 (1958).
[8] G. B. Payne, J. org. Chemistry *26*, 250 (1961).
[9] E. Weitz & A. Scheffer, Ber. deutsch. chem. Ges. *54*, 2327 (1921).
[10] J. Boeseken & A. Kremer, Rec. Trav. chim. Pays-Bas *50*, 827 (1931); J. Boeseken & A. L. Soesman, *ibid. 52*, 874 (1933).
[11] C. A. Bunton & G. J. Minkoff, J. chem. Soc. *1949*, 665.
[12] E. Wenkert & M. Rubin, Nature *170*, 708 (1952).
[13] L. Horner & E. Juergens, Angew. Chem. *70*, 267 (1958).
[14] F. Auerbach & H. Zeglin, Z. physikal. Chem. *103*, 161 (1922).
[15] Houben-Weyl, «Methoden der organischen Chemie», G. Thieme Verlag, Stuttgart 1952, vol. 8, p. 41.
[16] R. Kuhn & J. Michael, Ber. deutsch. chem. Ges. *71*, 1126 (1938).
[17] J. F. Casas Lucas, Chem. Zbl. *1955*, 5862.
[18] K. Alder, J. Haydn, K. Heimbach & K. Neufang, Liebigs Ann. Chem. *586*, 121 (1954).